

JAPANESE PATENT OFFICE
PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 09031006
(43) Date of publication of application: 04.02.1997
(51) Int.Cl. C07C 43/215 C07C 39/17 C08G 61/10
(21) Application number: 07187375
(71) Applicant: SHOWA HIGHPOLYMER CO LTD
(22) Date of filing: 24.07.1995
(72) Inventor: OTANI KAZUO
HAYASHI SHINICHIRO
SHIBATA JOJI
YOSHIDA HARUO

(54) POLYVINYL BENZYL ETHER COMPOUND AND ITS PRODUCTION

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject compound having a specific chemical structure having specified amount of vinylbenzyl group in the molecule, presenting good, constant dielectric properties hard to be affected by temperature and humidity over a wide frequency range, also excellent in heat resistance, thus useful for e.g. laminates for electrical equipment.

SOLUTION: This compound has a chemical structure of formula 1 [R^1 is methyl or ethyl; R^2 is H or a 1-10C hydrocarbon group; R^3 is H or vinylbenzyl, the molar ratio of H/vinylbenzyl being (60:40) to (0:100); (n) is 2-4] and is obtained by reaction of a compound of formula II with a vinylbenzyl halide (e.g. p- or m-vinylbenzyl chloride) in the presence of an alkali metal hydroxide.

Concise Explanation

The method of preparing polyvinylbenzyl resin is described.

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-31006

(43)公開日 平成9年(1997)2月4日

(51)Int. Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C 0 7 C 43/215		7419-4 H	C 0 7 C 43/215	
39/17			39/17	
C 0 8 G 61/10	N L F		C 0 8 G 61/10	N L F

審査請求 未請求 請求項の数9

OL

(全14頁)

(21)出願番号 特願平7-187375

(22)出願日 平成7年(1995)7月24日

(71)出願人 000187068

昭和高分子株式会社

東京都千代田区神田錦町3丁目20番地

(72)発明者 大谷 和男

埼玉県熊谷市久保島673-8

(72)発明者 林 真一郎

群馬県伊勢崎市長沼町602-18

(72)発明者 柴田 譲治

埼玉県本庄市日の出2-4-20

(72)発明者 吉田 晴雄

東京都町田市成瀬台1-12-7

(74)代理人 弁理士 曾我 道照 (外6名)

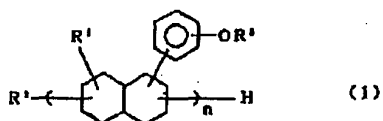
(54)【発明の名称】ポリビニルベンジルエーテル化合物およびその製造方法

(57)【要約】

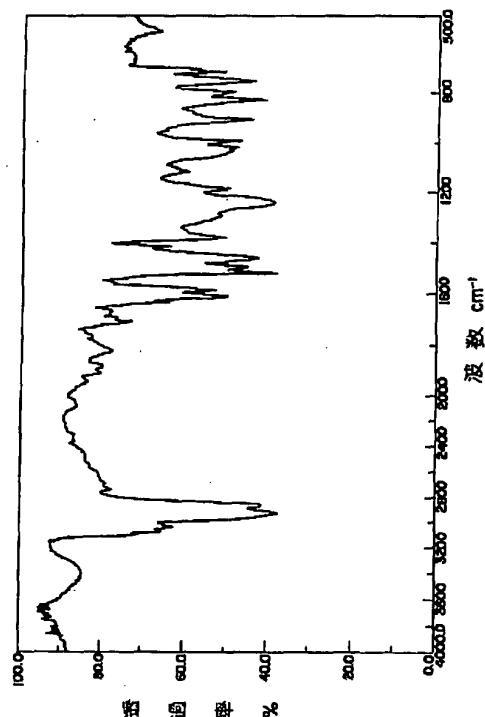
【課題】 広い周波数領域で良好で一定で、温度や吸湿性に依存しにくい誘電特性を示し、耐熱性にも優れるポリビニルベンジルエーテル化合物の提供。

【解決手段】 下記一般式(1)

【化1】



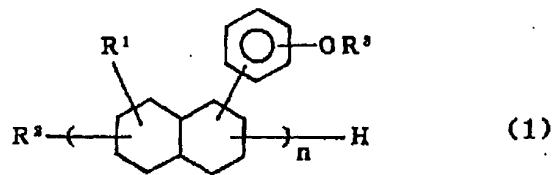
(式中、R¹はメチル基またはエチル基、R²は水素原子または炭素数1~10の炭化水素基、R³はビニルベンジル基(但し、水素原子とビニルベンジル基とのモル比は60:40~0:100である)、nは2~4の数を示す)で示されるポリビニルベンジルエーテル化合物およびその製造方法。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記一般式 (1)

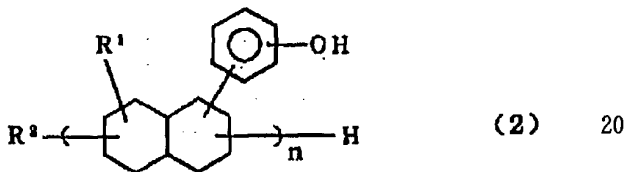
* 【化 1】



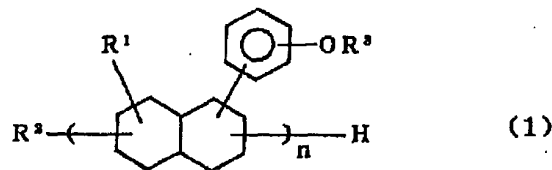
(式中、 R^1 はメチル基またはエチル基を示し、 R^2 は水素原子または炭素数 1～10 の炭化水素基を示し、 R^3 は水素原子またはビニルベンジル基を示し(但し、水素原子とビニルベンジル基とのモル比は 60:40～0:100 である)、 n は 2～4 の数を示す)で示されるポリビニルベンジルエーテル化合物。

【請求項 2】 下記一般式 (2)

【化 2】



※

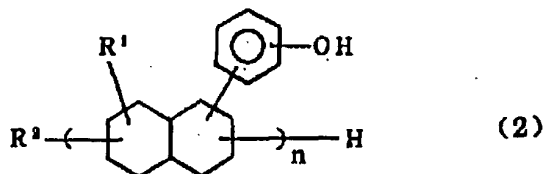


(式中、 R^1 はメチル基またはエチル基を示し、 R^2 は水素原子または炭素数 1～10 の炭化水素基を示し、 R^3 は水素原子またはビニルベンジル基を示し(但し、水素原子とビニルベンジル基とのモル比は 60:40～0:100 である)、 n は 2～4 の数を示す)で示されるポリビニルベンジルエーテル化合物。

【請求項 3】 ビニルベンジルハライドが、*p*-ビニルベンジルククロライドおよび*m*-ビニルベンジルククロライドからなる群から選ばれる少なくとも 1 種である請求項 2 に記載のポリビニルベンジルエーテル化合物。

【請求項 4】 下記一般式 (2)

【化 4】



※ (式中、 R^1 はメチル基またはエチル基を示し、 R^2 は水素原子または炭素数 1～10 の炭化水素基を示し、 n は 2～4 の数を示す)で示されるポリフェノールと、ビニルベンジルハライドとを、アルカリ金属水酸化物の存在下で反応させて得られる、下記一般式 (1)

【化 3】

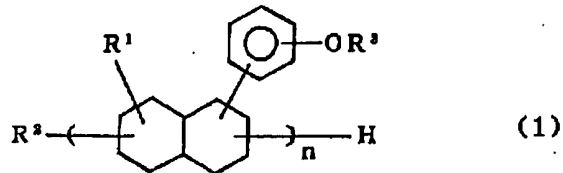
(式中、 R^1 はメチル基またはエチル基を示し、 R^2 は水素原子または炭素数 1～10 の炭化水素基を示し、 n は 2～4 の数を示す)で示されるポリフェノールと、ビニルベンジルハライドとを、アルカリ金属水酸化物の存在下で反応させることを特徴とするポリビニルベンジルエーテル化合物の製造方法。

【請求項 5】 相間移動触媒の存在下反応が行われる請求項 4 に記載のポリビニルベンジルエーテル化合物の製造方法。

【請求項 6】 ビニルベンジルハライドが、*p*-ビニルベンジルククロライドおよび*m*-ビニルベンジルククロライドからなる群から選ばれる少なくとも 1 種である請求項 4 または 5 に記載のポリビニルベンジルエーテル化合物の製造方法。

【請求項 7】 下記一般式 (1)

【化 5】

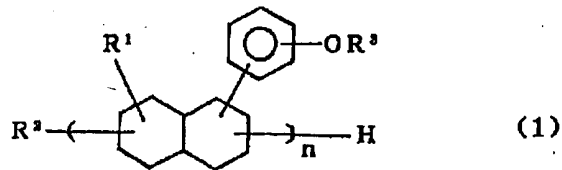


(式中、R¹はメチル基またはエチル基を示し、R²は水素原子または炭素数1～10の炭化水素基を示し、R³は水素原子またはビニルベンジル基を示し(但し、水素原子とビニルベンジル基とのモル比は60:40～0:100である)、nは2～4の数を示す)で示されるポ*

*リビニルベンジルエーテル化合物と、これと共重合可能な単量体とを含有してなる硬化性樹脂組成物。

【請求項8】 下記一般式(1)

【化6】

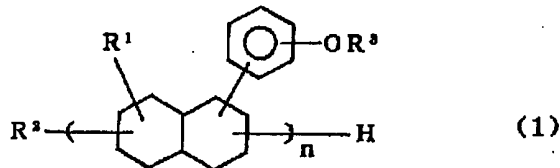


(式中、R¹はメチル基またはエチル基を示し、R²は水素原子または炭素数1～10の炭化水素基を示し、R³は水素原子またはビニルベンジル基を示し(但し、水素原子とビニルベンジル基とのモル比は60:40～0:100である)、nは2～4の数を示す)で示されるポリビニルベンジルエーテル化合物と、ビニルエステル樹※

※脂、不飽和ポリエステル樹脂、マレイミド樹脂、ポリフェノールのポリシアナート樹脂、エポキシ樹脂およびこれらの混合物からなる群から選ばれる少なくとも1種の熱硬化性樹脂と、を含有してなる硬化性樹脂組成物。

【請求項9】 下記一般式(1)

【化7】



(式中、R¹はメチル基またはエチル基を示し、R²は水素原子または炭素数1～10の炭化水素基を示し、R³は水素原子またはビニルベンジル基を示し(但し、水素原子とビニルベンジル基とのモル比は60:40～0:100である)、nは2～4の数を示す)で示されるポリビニルベンジルエーテル化合物をそれ自体、あるいは該ポリビニルベンジルエーテル化合物とこれと共重合可能な単量体または熱硬化性樹脂とを含有してなる硬化性樹脂組成物を硬化させて得られた硬化樹脂。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、新規なポリビニルベンジルエーテル化合物およびその製造方法に関するものであり、さらに詳しくは本発明は、広い周波数領域で良好で一定で、且つ温度や吸湿性に依存しにくい誘電特性を示し、さらに耐熱性にも優れるポリビニルベンジルエーテル化合物およびその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、硬化性樹脂は、接着、注型、コーティング、含浸、積層、成形コンパウンドなど幅広く利

用されている。しかしながら、近年その用途は多岐にわたっており、使用環境や使用条件によっては、従来から知られる硬化性樹脂では満足できない場合がある。

【0003】例えば、各種電気機器に用いられる積層板においては、近年の電子機器の進歩に伴い、高い性能が要求されるようになってきている。とくに、コンピュータの演算速度、伝播速度の高速化、移動通信機器等の高周波化等の要求から、低誘電率、低誘電正接の材料が求められており、またこれらの誘電特性は、温度や吸湿性に依存しないことも求められている。

【0004】現在、主に使用されている積層板のマトリックス樹脂は、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ビニルエステル樹脂、ポリイミド樹脂等が挙げられるが、これらの樹脂は、低誘電率、低誘電正接を十分に満足するものではなく、またその誘電特性も温度や吸湿性に依存する傾向がある。なお、ポリイミド樹脂は耐熱性は高いものの、その誘電特性は、吸湿性に依存する傾向がある。

【0005】上記課題を解決するために特開昭63-8537号公報および特開昭64-65110号公報では、誘電特性の改良されたビニルベンジル化合物のポリ

マーが開示されており、硬化物の煮沸吸水後の誘電特性について報告されているが、吸湿性に対する誘電特性の依存性はいまだ十分ではない。またこれら従来技術においては、また誘電特性の温度に対する依存性も明らかにされていない。

【0006】この他にも、ビニルベンジル基を有するポリマーは種々提案されている。例えば、特開平1-132616号公報、特開平1-204922号公報、特開平2-88609号公報、特開平2-110120号公報、特開平2-134340号公報、特開平3-20312号公報、特開平4-164904号公報、特開平4-164909号公報、特開平4-31409号公報、特開平4-31410号公報、特開平4-31411号公報、特開平4-31412号公報等に記載された化合物が例示されるが、その誘電特性を含めた電気特性はい*

*まだ不十分である。またこれら従来技術には、本発明のポリビニルベンジルエーテル化合物については全く開示または示唆されていない。

【0007】

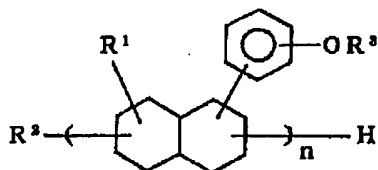
【発明が解決しようとする課題】したがって本発明は、広い周波数領域で良好で一定で、且つ温度や吸湿性に依存しにくい誘電特性を示し、さらに耐熱性にも優れるポリビニルベンジルエーテル化合物およびその製造方法を提供することを目的とするものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは鋭意検討の結果、上記のような従来の課題を解決することができた。すなわち本発明は、下記一般式(1)

【0009】

【化8】



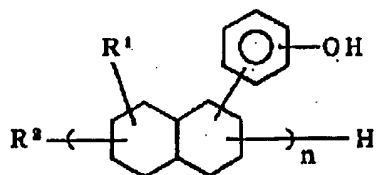
(1)

【0010】(式中、R¹はメチル基またはエチル基を示し、R²は水素原子または炭素数1~10の炭化水素基を示し、R³は水素原子またはビニルベンジル基を示し(但し、水素原子とビニルベンジル基とのモル比は60:40~0:100である)、nは2~4の数を示す)で示されるポリビニルベンジルエーテル化合物を提供するものである。

【0011】また本発明は、下記一般式(2)

【0012】

【化9】



(2)

【0013】(式中、R¹はメチル基またはエチル基を示し、R²は水素原子または炭素数1~10の炭化水素基を示し、nは2~4の数を示す)で示されるポリフェノールと、ビニルベンジルハライドとを、アルカリ金属水酸化物の存在下で反応させて得られる、上記一般式(1)で示されるポリビニルベンジルエーテル化合物を提供するものである。

【0014】さらに本発明は、ビニルベンジルハライドが、p-ビニルベンジクロライドおよびm-ビニルベンジクロライドからなる群から選ばれる少なくとも1種である前記のポリビニルベンジルエーテル化合物を提供するものである。

【0015】さらにまた本発明は、上記一般式(2)で

示されるポリフェノールと、ビニルベンジルハライドとを、アルカリ金属水酸化物の存在下で反応させることを特徴とする、ポリビニルベンジルエーテル化合物の製造方法を提供するものである。

【0016】また本発明は、相間移動触媒の存在下反応が行われる前記の製造方法を提供するものである。

【0017】さらに本発明は、上記一般式(1)で示されるポリビニルベンジルエーテル化合物と、これと共重合可能な単量体とを含有してなる硬化性樹脂組成物を提供するものである。

【0018】さらにまた本発明は、上記一般式(1)で示されるポリビニルベンジルエーテル化合物と、ビニルエステル樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、マレイミド樹脂、ポリフェノールのポリシアナート樹脂、エポキシド樹脂およびこれらの混合物からなる群から選ばれる少なくとも1種の熱硬化性樹脂と、を含有してなる硬化性樹脂組成物を提供するものである。

【0019】また本発明は、下記一般式(1)で示されるポリビニルベンジルエーテル化合物をそれ自体、あるいは該ポリビニルベンジルエーテル化合物とこれと共重合可能な単量体または熱硬化性樹脂とを含有してなる硬化性樹脂組成物を硬化させて得られた硬化樹脂を提供するものである。

【0020】以下、本発明をさらに詳細に説明する。上記一般式(1)で示される本発明のポリビニルベンジルエーテル化合物において、R¹はメチル基またはエチル基を示し、R²は水素原子または炭素数1~10の炭化水素基、好ましくはベンジル基を表し、R³は水素原子またはビニルベンジル基を表すものである。ここで、水

素原子とビニルベンジル基とのモル比は60:40~0:100である。また、nは2~4の値を有する。本発明の一般式(1)のポリビニルベンジルーテル化合物は、上記一般式(2)に示されるポリフェノールと、ビニルベンジルハライドとを反応させることにより合成することができる。

【0021】一般式(2)のポリフェノールは、市販されているものを利用することができ、例えば日本石油化学社製PP-700-300、PP-1000-180等が挙げられる。

【0022】ビニルベンジルハライドとしては、p-ビニルベンジルククロライド、m-ビニルベンジルククロライド、p-ビニルベンジルククロライドとm-ビニルベンジルククロライドとの混合体、p-ビニルベンジブロマイド、m-ビニルベンジブロマイドおよびp-ビニルベンジブロマイドとm-ビニルベンジブロマイドとの混合体等が挙げられる。中でも好ましくは、p-ビニルベンジルククロライド、およびp-ビニルベンジルククロライドとm-ビニルベンジルククロライドとの混合体が良い。p-ビニルベンジルククロライドを使用すると、対称性がよくなり、高融点、高軟化点のポリビニルベンジルーテル化合物が得られる。また、p-ビニルベンジルククロライドとm-ビニルベンジルククロライドとの混合体を使用すると、低融点、低軟化点のポリビニルベンジルーテル化合物が得られ、作業性が良好となる。

【0023】ポリフェノールとビニルベンジルハライドとの反応は、とくに制限されるものではないが、例えばポリフェノールとビニルベンジルハライドとを、極性中性溶媒中、アルカリ金属水酸化物を脱塩酸剤として用い反応させる方法が挙げられる。

【0024】ポリフェノールとビニルベンジルハライドとの配合割合は、適宜設計することができるが、例えばモル比として、ポリフェノール:ビニルベンジルハライド=100:40~100:120であることができる。

【0025】極性中性溶媒としては、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、ジオキサン、アセトニトリル、テトラヒドロフラン、エチレングリコールジメチルーテル、1,3-ジメトキシプロパン、1,2-ジメトキシプロパン、テトラメチレンスルホン、ヘキサメチルホスホアミド、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセトンおよびこれらの混合物が挙げられる。

【0026】アルカリ金属水酸化物としては、水酸化カリウム、水酸化ナトリウムおよびこれらの混合物等が挙げられる。アルカリ金属水酸化物の配合割合は、例えばフェノール性水酸基1モルに対して1.1~2.0倍モル程度が良い。

【0027】反応温度および反応時間は、それぞれ30~100℃で、0.5~20時間であればよい。

【0028】これとは別の方法として、相間移動触媒、例えば第4級アンモニウム塩の存在下で、上記ポリフェノールとビニルベンジルハライドとを、水/有機溶剤混合液中、アルカリ金属水酸化物を脱塩酸剤として100℃までの温度で反応させることにより、本発明のポリビニルベンジルーテル化合物が得られる。

【0029】なお、上記方法で本発明のポリビニルベンジルーテル化合物を製造した場合、ポリフェノールとビニルベンジルハライドの配合設計により、出発原料の一つである一般式(2)のポリフェノールにおけるフェノール性水酸基が、すべてビニルベンジル基に置換させないものを作ることができる。この場合、上記反応により得られるものは、本発明のポリビニルベンジルーテル化合物と一般式(2)のポリフェノールとの混合体である。本発明においては、特定割合未満、すなわち両者に対して60モル%未満であれば、このポリフェノールは存在していてもよい。しかし、60モル%を超えると、後に行う硬化反応が十分に達成されず、また良好な誘電特性を示さなくなるので好ましくない。

【0030】一般式(2)のポリフェノール水酸基のビニルベンジル基への置換率は、40~100モル%、好ましくは60~100モル%である。この置換率は、当然のことながら高ければ高いほど望ましい。この置換率は、ポリフェノールと、ビニルベンジルハライドとの配合設計により適宜調整することができる。

【0031】ポリフェノールの存在が許されない場合は、ポリフェノールとビニルベンジルハライドとの配合設計および適当な手段、例えば溶媒/非溶媒系の組み合わせによる再沈殿精製法により未反応原料等を除去すればよい。

【0032】本発明のポリビニルベンジルーテル化合物は、それ自体あるいは他の共重合可能な単量体と重合および硬化させることにより、広い周波数領域で良好で一定で、且つ温度や吸湿性に依存しにくい誘電特性を示し、さらに耐熱性にも優れる樹脂として使用することができる。

【0033】共重合可能な単量体としては、例えばスチレン、ビニルトルエン、ジビニルベンゼン、ジビニルベンジルーテル、アリルフェノール、アリルオキシベンゼン、ジアリルフタレート、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、ビニルピロリドン等が挙げられる。これらの単量体の配合割合は、ポリビニルベンジルーテル化合物に対して、2~50重量%程度である。

【0034】また、本発明のポリビニルベンジルーテル化合物は、既知の熱硬化性樹脂、例えばビニルエステル樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、マレイミド樹脂、ポリフェノールのポリシアナート樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ビニルベンジル化合物等や、既知の熱可塑性樹脂、例えばポリエーテルイミド、ポリエーテルスルホン、ポリアセタール、ジシクロペンタジエン系樹脂

10

20

30

40

50

等と組み合わせて使用することも可能である。その配合割合は、本発明のポリビニルベンジルエーテル化合物に対して5～90重量%程度である。中でも好ましくは、ビニルエステル樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、マレイミド樹脂、ポリフェノールのポリシアナート樹脂、エポキシ樹脂およびこれらの混合物からなる群から選ばれる少なくとも1種である。

【0035】本発明のポリビニルベンジルエーテル化合物自体、あるいは該化合物と他の単量体または熱硬化性樹脂とを含有してなる硬化性樹脂組成物の重合および硬化は、公知の方法で行うことができる。硬化は、硬化剤の存在下または不存在下のいずれでも可能である。硬化剤を使用する場合は、例えば過酸化ベンゾイル、メチルエチルケトンパーオキシド、ジクミルパーオキシド、トープチルパーベンゾエート等の公知のラジカル重合開始剤を使用することができる。使用量は、ポリビニルベンジルエーテル化合物100重量部に対して0～10重量部である。

【0036】硬化温度は、硬化剤の使用の有無および硬化剤の種類によっても異なるため一概に規定できないが、20～250℃、好ましくは50～250℃である。温度が20℃未満では、十分な硬化が得られない。

【0037】また、硬化の調整のために、ハイドロキノン、ベンゾキノン、銅塩等を配合できることは言うまでもない。

【0038】本発明のポリビニルベンジルエーテル化合物は、必要に応じてニーダー、ブレンダー、ロール等によって他の種々の充填剤や強化繊維を配合し、成形材料や複合材料とすることができる。充填剤の例としては、シリカ、アルミナ、ジルコニア、二酸化チタン、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、炭酸カルシウム、ケイソウ土、雲母、チタン酸カリウムウイスカー、チタン酸バチウムウイスカー、酸化亜鉛ウイスカー等が挙げられる。強化繊維の例としては、ガラス繊維、カーボン繊維、芳香族ポリアミド繊維、炭化珪素繊維、アルミナ繊維等の単繊維が挙げられる。また溶剤に溶かしてニス、塗料、接着剤として、また強化繊維であるガラス繊維、カーボン繊維、芳香族ポリアミド繊維、炭化珪素繊維、アルミナ繊維に含浸させてプリプレグとして、またフィラメントワインディングとして有益な成形材料、構造材料とすることが可能である。

【0039】

【実施例】以下、本発明を実施例により説明する。なお、特記しない限り、例中の部は重量部を意味する。なお、実施例で行われた各種測定の方法を以下に記す。軟化点の測定：JIS K7234に準じた。

熱重量分析：リガク社製示差熱天秤TG-DTA THERMOFLEX TG8110を使用し、10℃/分の昇温速度で、空気中での5%重量減少温度を測定した。

ガラス転移温度(Tg)：オリエンテック社製RHEOVIBR

ON MODEL DDV-25FPを使用し、加振周波数11Hzの条件によるDMA法で行った。

赤外線吸収スペクトル：日本電子社製フーリエ変換赤外分光光度計JIR-RFX3002FT-IR SPECTROPHOTOMETERを使用し、測定した。

¹H核磁気共鳴スペクトル：内部標準物質としてテトラメチルシランを用い、日本電子社製JNM-PMX60SIを使用して測定した。

液体クロマトグラフィー：溶出液はTHF、カラムは昭和電工社製ShodexGPCKF 801を用いて測定した。

示差屈折：昭和電工社製RI SE-51を用いて測定した。

残存フェノール基：JIS K0070の中和滴定法で測定した。

誘電特性：100Hz～30MHzの範囲の誘電率および誘電正接を横河ヒューレットパッカード社製のLCRメーター4285A、4285Bを用い平衡ブリッジ法で測定した。但し、5MHz以上の誘電正接は共振法で測定した。

【0040】実施例 1

温度調節器、攪拌装置、冷却コンデンサーおよび滴下ロートを備えた1リットルの4つ口フラスコに、一般式

(2)に対応するポリフェノールとして日本石油化学社製PP-700-300を79.3g(0.25当量)、ビニルベンジルハライドとしてセイメイケミカル社製ビニルベンジルクロライドCMS-AM(m-/p-異性体：30/70重量%混合物)42.7g(0.28当量)、テトラn-ブチルアンモニウムブロマイド2.4g、2,4-ジニトロフェノール0.038g、メチルエチルケトン200gを仕込み、攪拌溶解し、液温を75℃にし、水酸化ナトリウム水溶液(水酸化ナトリウム20g(0.5当量)/水20g)を20分間で滴下し、さらに75℃で4時間攪拌を続けた。次に、10%塩酸水溶液でフラスコ内容物を中和した後、トルエン100gを追加し、有機層を300mlの水で3回洗浄し、メチルエチルケトン、トルエンを減圧除去した後、反応物を300mlのメタノールに沈澱させた結果、収率95%で軟化点87℃の本発明のポリビニルベンジルエーテル化合物(PP-700-300-100VBという、以下同様)を得た。このPP-700-300-100VBは、一般式(1)において、R¹がメチル基、R²がベンジル基、nが3である。

【0041】生成物の確認を、液体クロマトグラフィー(LC分析)、赤外線吸収スペクトル(IR)、¹H核磁気共鳴スペクトル(NMR)で行った。LC分析より、未反応のビニルベンジルクロライドが存在しないこと、IRよりフェノール性水酸基が存在しないこと、NMRで5～6ppm付近にビニルベンジル基を示すシグナルを確認したことにより、得られた生成物が一般式

(1)に示される構造のビニルベンジルエーテル化合物であることを確認した。図1にPP-700-300-

100VBのIRのチャートを示す。またJIS K0070の中和滴定法による水酸基当量の測定により、フェノール性水酸基が存在しない（一般式（1）におけるR³の水素原子とビニルベンジル基のモル比が0:100）ことも確認した。

【0042】また、PP-700-300-100VBを120℃で溶融し、厚さが2mmとなるようにガラス板の間に流し込み、120℃で2時間熱重合した後、さらに150℃で2時間、且つ180℃で2時間アフターキュアして得たPP-700-300-100VBの硬化物の熱重量分析結果（空气中で5%の重量減少を示す温度）とTg測定結果を表1に示す。

【0043】さらに、この2mm厚の硬化物を5cm×5cmの大きさに切り出し、この試験片の100Hz～30MHzの範囲の誘電率および誘電正接を測定した。その結果を表2に示す。また、この試験片を沸騰水中で48時間煮沸し、吸水率（乾燥重量/吸水後の重量の百分率）を測定し、再度誘電率および誘電正接を測定した。その結果を表3に示す。

【0044】実施例2

温度調節器、攪拌装置、冷却コンデンサーおよび滴下ロートを備えた1リットルの4つ口フラスコに、一般式（2）に対応するポリフェノールとして日本石油化学社製PP-700-300を79.3g（0.25当量）、ビニルベンジルハライドとしてセイメキミカル社製ビニルベンジルククロライドCMS-AM（m-/p-異性体：30/70重量%混合物）36.2g（0.238当量）、テトラn-ブチルアンモニウムブロマイド2.4g、2,4-ジニトロフェノール0.038g、メチルエチルケトン200gを仕込み、攪拌溶解し、液温を75℃にし、水酸化ナトリウム水溶液（水酸化ナトリウム20g（0.5当量）/水20g）を20分間で滴下し、さらに75℃で4時間攪拌を続けた。次に、10%塩酸水溶液でフラスコ内容物を中和した後分液し、有機層を300mlの水で3回洗浄し、メチルエチルケトンを減圧除去して収率95%で軟化点87℃のPP-700-300-95VBを得た。このPP-700-300-95VBは、一般式（1）において、R¹がメチル基、R²がベンジル基、nが3である。

【0045】生成物の確認を、LC分析およびNMRで行った。LC分析から、未反応のビニルベンジルククロライドが存在しないこと、NMRから、5～6ppm付近にビニルベンジル基を示すシグナルを確認したことにより、得られた生成物が一般式（1）に示される構造のフェノールのビニルベンジルーテル化合物であること、またJIS K0070の中和滴定法による水酸基当量の測定により、フェノール性水酸基が5mol%存在している（一般式（1）におけるR³の水素原子とビニルベンジル基のモル比が5:95）ことを確認した。

【0046】また、実施例1と同様の操作でPP-70

0-300-95VBの硬化を行い、その硬化物の熱重量分析結果およびTg測定を行った。その結果を表1に示す。

【0047】さらに、PP-700-300-95VBを120℃で溶融し、厚さが1mmとなるようにガラス板の間に流し込み、120℃で2時間熱重合した後、さらに150℃で2時間且つ180℃で2時間アフターキュアを行った。この1mm厚の硬化物を1cm×1cm×1mmの大きさに切り出し、この試験片の-50℃～200℃の範囲における100Hz、1KHz、10KHz、100KHz、および1MHzの各周波数の誘電率および誘電正接を測定した。その結果を表5～表9に示す。

【0048】実施例3

実施例2と同様の操作において、ビニルベンジルククロライドをポリフェノールに反応させ、フェノール性水酸基をビニルベンジル基に80mol%（一般式（1）におけるR³の水素原子とビニルベンジル基のモル比が20:80）、60mol%（一般式（1）におけるR³の水素原子とビニルベンジル基のモル比が40:60）および40mol%（一般式（1）におけるR³の水素原子とビニルベンジル基のモル比が60:40）の割合で置換し、それぞれPP-700-300-80VB（軟化点88℃）、PP-700-300-60VB（軟化点112℃）およびPP-700-300-40VB（軟化点125℃）を得た。合成物の確認も実施例2と同様に行った。図2にPP-700-300-80VBのIRのチャートを示す。

【0049】実施例1と同様に、PP-700-300-80VBおよびPP-700-300-60VBの誘電率および誘電正接を測定した。また、PP-700-300-80VBについては、実施例1と同様に吸水率、および吸水後の誘電率および誘電正接を測定した。その結果を表2～表4に示す。

【0050】比較例1

温度調節器、攪拌装置、冷却コンデンサーおよび滴下ロートを備えた1リットルの4つ口フラスコに、ジシクロペンタジエン骨格フェノール樹脂DPP-3H（日本石油化学（株）製）45g（0.25当量）、ビニルベンジルククロライドCMS-AM（m-/p-異性体：30/70重量%混合物、セイメキミカル（株）製）38.1g（0.25当量）、テトラn-ブチルアンモニウムブロマイド2.4g、2,4-ジニトロフェノール0.038g、メチルエチルケトン200gを仕込み、攪拌溶解したものに、75℃で水酸化ナトリウム水溶液（水酸化ナトリウム20g（0.5当量）/水20g）を20分間で滴下し、さらに75℃で4時間攪拌を続けた。次に、塩酸でフラスコ内容物を中和した後分液し、有機層を300mlの水で3回洗浄し、メチルエチルケトンを減圧除去して収率95%でDPP-3H-100VBを

得た。生成物の確認は、液体クロマト（LC分析）、IR、NMRで行い、未反応のビニルベンジルククロライドが存在しないこと、フェノール性水酸基が存在しないこと、ジシクロペンタジエン骨格フェノール樹脂のビニルベンジルエーテル化合物であることを確認した。

【0051】さらに、DPP-3H-100VBを120°Cで溶融し、厚さが1mmとなるようにガラス板の間に流し込み、120°Cで2時間熱重合した後、さらに150°Cで2時間かつ180°Cで2時間アフターキュアを行った。この1mm厚の硬化物を1cm×1cm×1mmの大きさに切り出し、この試験片の-50°C~200°Cの範囲における100Hz、1KHz、10KHz、100KHzおよび1MHzの各周波数の誘電率および誘電正接を測定した。その結果を表5~表9に示す。

【0052】比較例 2

エポキシ樹脂エビコート828（油化シェルエポキシ（株）製）100部に、2-エチル-4-メチルイミダゾール（四国化成（株）製）2部を添加し、厚さが2mmとなるようにガラス板の間に流し込み、80°Cで2時間硬化後、150°Cで2時間アフターキュアを行い、この2mm厚の硬化物を5cm×5cmの大きさに切り出し、試験片を得（828-2E4MZ）、実施例1と同様に誘電率および誘電正接を測定した。その結果を表3および表4に示す。また、実施例1と同様にこの試験片の吸水率を測定し、併せて吸水後の誘電率および誘電正接を測定した。その結果も表3および表4に示す。

【0053】比較例 3

ビニルエステル樹脂リポキシRF-313（昭和高分子（株）製）100部に、パーヘキサ3M（1,1-ビス（tert-ブチルパーオキシ）3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、日本油脂（株）製）1部を添加し、厚さが2mmとなるようにガラス板の間に流し込み、80°Cで2時間硬化後、120°Cで2時間アフターキュアを行い、この2mm厚の硬化物を5cm×5cmの大きさに切り出し、試験片を得（RF-313）、実施例1と同様に誘電率および誘電正接を測定した。その結果を表3および表4に示す。また、実施例1と同様にこの試験片の吸水率を測定し、併せて吸水後の誘電率および誘電正*

表 1

	実施例 1	実施例 2
試験片	PP-700-300-100VB	PP-700-300-95VB
5%重量減少温度(°C)	431	435
Tg (°C)	189	185

【0058】

*接を測定した。その結果も表3および表4に示す。

【0054】比較例 4

エポキシ樹脂エビコート828（油化シェルエポキシ（株）製）100部に、メチルハイミック酸（日立化成（株）製）81部およびDMP-30（2,4,6-トリス（ジメチルアミノメチル）フェノール、精工化学（株）製）1部を添加し、厚さが1mmとなるようにガラス板の間に流し込み、100°Cで5時間硬化後、150°Cで15時間アフターキュアを行い、実施例2と同様に試験片を得（828-MNA）、-50°C~200°Cの範囲における誘電率と誘電正接を測定した。その結果を表5~表9に示す。

【0055】実施例 4

実施例1で合成したPP-700-300-100VB 100部を120°Cで溶融し、それにスチレンモノマー（SM）15部を溶解したものを厚さが2mmとなるようにガラス板の間に流し込み、120°Cで2時間熱重合した後、さらに150°Cで2時間および180°Cで2時間アフターキュアを行った。この2mm厚の硬化物を5cm×5cmの大きさに切り出し、100Hz~30MHzの範囲の誘電率と誘電正接とを実施例1と同様の操作で測定した。測定結果を表10に示す。また、この5cm×5cm×2mmの試験片を沸騰水中で48時間煮沸し、吸水率を測定した後、実施例1と同様の方法で誘電率と誘電正接を測定した。その結果も表10に併せて示す。

【0056】実施例 5

実施例1で合成したPP-700-300-100VB 100部を120°Cで溶融し、それにジフェニルメタンビスマレイミド（BMI、三井東圧社製）30部を混合したものを厚さが2mmとなるようにガラス板の間に流し込み、120°Cで2時間熱重合した後、さらに150°Cで2時間、180°Cで2時間および200°Cで2時間アフターキュアを行い、Tgを測定した。また、この2mm厚の硬化物を5cm×5cmの大きさに切り出し、100Hz~30MHzの範囲の誘電率と誘電正接とを実施例1と同様の操作で測定した。測定結果を表11に示す。

【0057】

【表1】

【表2】

表 2

試験片	実施例 1 PP-700-300-100VB 誘電率/誘電正接	実施例 2 PP-700-300-80VB 誘電率/誘電正接	実施例 2 PP-700-300-60VB 誘電率/誘電正接
軟化点℃	87	88	112
100Hz	2.69/0.0011	2.94/0.0027	3.01/0.0047
300Hz	2.68/0.0016	2.93/0.0034	2.99/0.0049
500Hz	2.68/0.0021	2.93/0.0037	2.98/0.0057
1 KHz	2.68/0.0024	2.92/0.0036	2.98/0.0059
10KHz	2.67/0.0026	2.91/0.0039	2.96/0.0060
50KHz	2.66/0.0033	2.89/0.0045	2.95/0.0064
100KHz	2.65/0.0035	2.89/0.0048	2.94/0.0071
500KHz	2.65/0.0039	2.87/0.0056	2.92/0.0081
1 MHz	2.64/0.0040	2.87/0.0058	2.91/0.0086
10MHz	2.63/0.0041	2.85/0.0064	2.90/0.0091
30MHz	2.63/0.0041	2.85/0.0076	2.89/0.0099

【0059】

* * 【表 3】

表 3 誘電率

	実施例 1 PP-700-300- 100VB 吸水前/吸水後	実施例 2 PP-700-300- 80VB 吸水前/吸水後	比較例 2 828-2E4MZ 吸水前/吸水後	比較例 3 RF-313 吸水前/吸水後
吸水率	0.28	0.48	1.40	3.47
100Hz	2.69/2.81	2.94/2.94	3.58/4.18	3.90/5.50
300Hz	2.68/2.79	2.93/2.94	3.57/4.15	3.88/5.46
500Hz	2.68/2.77	2.93/2.93	3.56/4.12	3.87/5.44
1 KHz	2.68/2.75	2.92/2.92	3.55/4.11	3.85/5.42
10KHz	2.67/2.73	2.91/2.91	3.49/4.02	3.80/5.32
50KHz	2.66/2.72	2.89/2.88	3.43/3.91	3.74/5.19
100KHz	2.65/2.71	2.89/2.88	3.39/3.84	3.71/5.10
500KHz	2.65/2.70	2.87/2.85	3.30/3.71	3.63/4.90
1 MHz	2.64/2.69	2.87/2.84	3.29/3.65	3.59/4.79
10MHz	2.63/2.68	2.85/2.81	3.18/3.47	3.43/4.41
30MHz	2.63/2.68	2.85/2.81	3.18/3.47	3.30/4.39

【0060】

【表 4】

表 4 誘電正接

	実施例 1	実施例 2	比較例 2	比較例 3
	PP-700-300- 100VB 吸水前/吸水後	PP-700-300- 80VB 吸水前/吸水後	828-2E4WZ 吸水前/吸水後	RF-313 吸水前/吸水後
吸水率	0.28	0.48	1.40	3.47
100Hz	0.0011/0.0018	0.0027/0.0044	0.0038/0.0108	0.0045/0.0099
300Hz	0.0016/0.0022	0.0034/0.0046	0.0048/0.0110	0.0054/0.0102
500Hz	0.0021/0.0023	0.0037/0.0052	0.0056/0.0119	0.0069/0.0106
1 KHz	0.0024/0.0027	0.0036/0.0051	0.0069/0.0122	0.0079/0.0114
10KHz	0.0026/0.0030	0.0039/0.0053	0.0126/0.0184	0.0121/0.0188
50KHz	0.0033/0.0036	0.0045/0.0069	0.0182/0.0283	0.0182/0.0300
100KHz	0.0035/0.0038	0.0048/0.0076	0.0198/0.0314	0.0198/0.0353
500KHz	0.0039/0.0045	0.0056/0.0089	0.0239/0.0367	0.0268/0.0501
1 MHz	0.0040/0.0049	0.0058/0.0092	0.0249/0.0376	0.0299/0.0560
10MHz	0.0041/0.0052	0.0064/0.0098	0.0259/0.0381	0.0341/0.0687
30MHz	0.0041/0.0053	0.0076/0.0103	0.0271/0.0389	0.0361/0.0765

【0061】

* * 【表5】

表 5 100Hzの誘電率および誘電正接

試験片	実施例 2		比較例 1		比較例 4	
	PP-700-300-95VB		DPP-3H-100VB		828-MNA	
測定温度(℃)	誘電率	誘電正接	誘電率	誘電正接	誘電率	誘電正接
-50	2.64	0.0018	2.75	0.0179	3.29	0.0031
0	2.66	0.0018	2.83	0.0190	3.39	0.0031
25	2.68	0.0019	2.85	0.0182	3.40	0.0025
50	2.68	0.0021	2.87	0.0193	4.42	0.0022
75	2.69	0.0022	2.91	0.0221	3.44	0.0020
100	2.70	0.0024	3.06	0.0352	3.45	0.0019
125	2.70	0.0025	3.35	0.0561	3.49	0.0016
150	2.71	0.0025	3.98	0.0857	3.68	0.0054
175	2.71	0.0027	4.88	0.1502	4.35	0.0295
200	2.72	0.0029	6.26	0.4044	4.93	0.0398

【0062】

【表6】

表 6

1 K H z の誘電率および誘電正接

試験片	実施例 2		比較例 1		比較例 4	
	PP-700-300-95VB		DPP-3H-100VB		828-MNA	
測定温度(℃)	誘電率	誘電正接	誘電率	誘電正接	誘電率	誘電正接
-50	2.65	0.0025	2.73	0.0082	3.18	0.0117
0	2.65	0.0025	2.82	0.0081	3.28	0.0105
25	2.65	0.0026	2.83	0.0062	3.31	0.0046
50	2.66	0.0026	2.87	0.0076	3.32	0.0027
75	2.67	0.0027	2.89	0.0089	3.33	0.0018
100	2.68	0.0028	2.97	0.0194	3.34	0.0011
125	2.69	0.0029	3.15	0.0396	3.36	0.0041
150	2.70	0.0030	3.56	0.0658	3.49	0.0081
175	2.71	0.0032	4.12	0.0988	4.30	0.0717
200	2.72	0.0034	4.81	1.1742	4.91	0.0834

【0063】

* * 【表7】

表 7

10 K H z の誘電率および誘電正接

試験片	実施例 2		比較例 1		比較例 4	
	PP-700-300-95VB		DPP-3H-100VB		828-MNA	
測定温度(℃)	誘電率	誘電正接	誘電率	誘電正接	誘電率	誘電正接
-50	2.66	0.0033	2.75	0.0053	3.14	0.0126
0	2.66	0.0033	2.82	0.0071	3.20	0.0115
25	2.67	0.0035	2.84	0.0050	3.27	0.0078
50	2.68	0.0036	2.88	0.0052	3.29	0.0048
75	2.69	0.0036	2.88	0.0067	3.31	0.0032
100	2.69	0.0037	2.93	0.0136	3.33	0.0021
125	2.70	0.0037	3.04	0.0290	3.35	0.0017
150	2.71	0.0038	3.29	0.0538	3.46	0.0068
175	2.72	0.0041	3.69	0.0782	3.89	0.0543
200	2.73	0.0044	4.11	0.1041	4.69	0.0589

【0064】

【表8】

表 8

100 KHz の誘電率および誘電正接

試験片	実施例 2		比較例 1		比較例 4	
	PP-700-300-95VB		DPP-3H-100VB		828-MNA	
測定温度(℃)	誘電率	誘電正接	誘電率	誘電正接	誘電率	誘電正接
-50	2.66	0.0041	2.76	0.0045	3.15	0.0126
0	2.66	0.0042	2.81	0.0071	3.19	0.0146
25	2.67	0.0042	2.83	0.0062	3.23	0.0125
50	2.67	0.0043	2.85	0.0063	3.26	0.0092
75	2.67	0.0043	2.86	0.0064	3.28	0.0067
100	2.68	0.0044	2.88	0.0099	3.30	0.0049
125	2.69	0.0045	2.95	0.0194	3.33	0.0039
150	2.70	0.0045	3.09	0.0396	3.41	0.0066
175	2.72	0.0048	3.33	0.0640	3.68	0.0317
200	2.73	0.0050	3.65	0.0814	4.22	0.0723

【0065】

* * 【表 9】

表 9

1 MHz の誘電率および誘電正接

試験片	実施例 2		比較例 1		比較例 4	
	PP-700-300-95VB		DPP-3H-100VB		828-MNA	
測定温度(℃)	誘電率	誘電正接	誘電率	誘電正接	誘電率	誘電正接
-50	2.65	0.0053	2.78	0.0039	3.15	0.0130
0	2.65	0.0054	2.80	0.0057	3.17	0.0152
25	2.66	0.0054	2.82	0.0070	3.22	0.0165
50	2.66	0.0055	2.83	0.0069	3.25	0.0145
75	2.67	0.0056	2.85	0.0071	3.31	0.0121
100	2.68	0.0056	2.87	0.0080	3.35	0.0098
125	2.68	0.0057	2.91	0.0129	3.37	0.0082
150	2.69	0.0057	2.96	0.0248	3.44	0.0095
175	2.71	0.0058	3.09	0.0453	3.62	0.0216
200	2.72	0.0062	3.25	0.0652	3.88	0.0529

【0066】

【表 10】

23
表 10

試験片	PP-700-300-100VB/SM (100/15)	
	吸水前	吸水後
	誘電率/誘電正接	誘電率/誘電正接
100Hz	2.66/0.0011	2.77/0.0015
300Hz	2.67/0.0014	2.75/0.0019
500Hz	2.67/0.0018	2.75/0.0020
1 KHz	2.68/0.0020	2.74/0.0022
10KHz	2.67/0.0022	2.72/0.0024
50KHz	2.66/0.0028	2.70/0.0027
100KHz	2.64/0.0032	2.70/0.0029
500KHz	2.63/0.0036	2.69/0.0033
1 MHz	2.62/0.0039	2.68/0.0038
10MHz	2.61/0.0040	2.67/0.0041
30MHz	2.61/0.0040	2.67/0.0045

【0067】

【表11】

表 11

試験片	PP-700-300-100VB /BMI (100/30)
	誘電率/誘電正接
T g (°C)	245
100Hz	2.82/0.0044
300Hz	2.81/0.0046
500Hz	2.80/0.0050
1 KHz	2.80/0.0053
10KHz	2.79/0.0057
50KHz	2.78/0.0062
100KHz	2.78/0.0067
500KHz	2.77/0.0071
1 MHz	2.76/0.0076
10MHz	2.75/0.0080
30MHz	2.73/0.0084

【0068】表1の結果から、本発明のポリビニルベンジルエーテル化合物は、優れた耐熱性を有することが判る。また表2の結果から、本発明のポリビニルベンジルエーテル化合物は、広い周波数領域で良好で一定な誘電特性を有することが判る。さらに表3および表4の結果から、本発明のポリビニルベンジルエーテル化合物は、比較例の化合物に比べて、幅広い周波数領域で吸水後であつてもあまり変化しない誘電特性を示している。さらにまた表5～表9の結果から、本発明のポリビニルベンジルエーテル化合物は、比較例の化合物に比べて、幅広い周波数で、且つ幅広い温度でも一定な優れた誘電特性を示していることが判る。また、表10および表11の結果から、本発明のポリビニルベンジルエーテル化合物とこれと共重合可能な単量体からなる組成物の硬化物、ポリビニルベンジルエーテル化合物と熱硬化性樹脂からなる組成物の硬化物は、広い周波数領域で良好な誘電特性を有することが判る。

【0069】

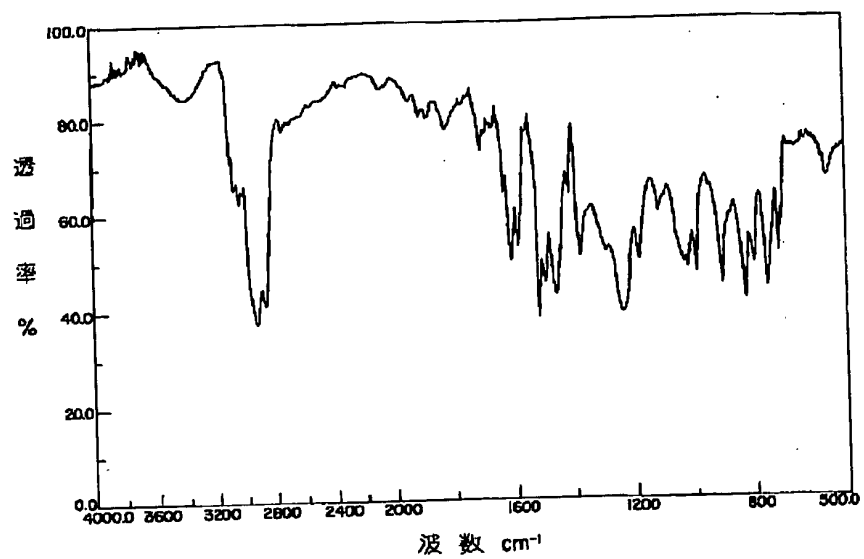
【発明の効果】本発明によれば、広い周波数領域で良好で一定で、且つ温度や吸湿性に依存しにくい誘電特性を示し、さらに耐熱性にも優れるポリビニルベンジルエーテル化合物およびその製造方法が提供される。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1で得られたPP-700-300-100VBのIR分析の結果を示す図である。

【図2】実施例3で得られたPP-700-300-80VBのIR分析の結果を示す図である。

【図1】



【図2】

